

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-234168

(P2001-234168A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 9 K 21/02
C 0 3 C 4/00
C 0 8 K 3/22
3/40
C 0 8 L 101/02

識別記号

F I
C 0 9 K 21/02
C 0 3 C 4/00
C 0 8 K 3/22
3/40
C 0 8 L 101/02

テマコト^{*} (参考)
4 G 0 6 2
4 H 0 2 8
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-48192(P2000-48192)

(22) 出願日 平成12年2月24日 (2000.2.24)

(71) 出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72) 発明者 常石 浩司
兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80鐘淵
化学工業株式会社内
(72) 発明者 吉田 龍史
大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工
業株式会社内
(74) 代理人 100086586
弁理士 安富 康男 (外2名)

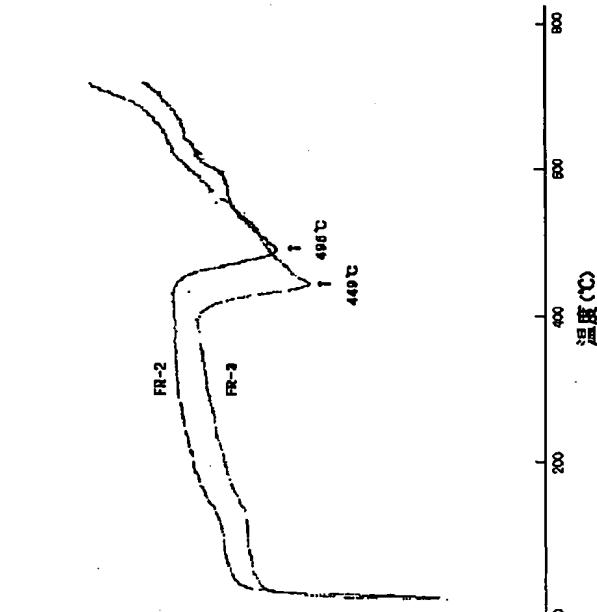
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃剤

(57) 【要約】

【課題】 燃焼時あるいは廃棄時に環境負荷を与えず、少量の添加量で樹脂の高度の難燃化を可能にする無機系難燃剤、及び、この難燃剤を配合してなる難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 示差走査熱量測定法 (DSC法) において 401 ~ 700°C に吸熱ピークを有する無機物を含有する難燃剤、及び、この難燃剤を樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~ 5.0 重量部を含有させた組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 示差走査熱量測定法(DSC法)において401～700℃に吸熱ピークを有する無機物からなることを特徴とする難燃剤。

【請求項2】 無機物は、Si、Al、B、Pb、Zn、Zr、Fe、Cu、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素と、酸素とからなるものである請求項1記載の難燃剤。

【請求項3】 無機物は、示差走査熱量測定法(DSC法)において401～700℃に吸熱ピークを有する低融点ガラスである請求項1又は2記載の難燃剤。

【請求項4】 低融点ガラスは、鉛けい酸塩、ほう酸塩、リン酸塩、ゲルマン酸塩、タリウム酸塩、モリブデン酸塩、テルル酸塩、バナジウム酸塩、ふつ化物、ふつりん酸、カルコゲナイト、オキシカルコゲナイトからなる群より選択される少なくとも1種の化合物から形成されるものである請求項3記載の難燃剤。

【請求項5】 低融点ガラスは、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 PbO 、 Tl_2O 、 Bi_2O_3 、 CdO 、 ZnO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 FeO 及び CuO からなる群より選択される少なくとも1種の金属酸化物を構成要素とするものである請求項3記載の難燃剤。

【請求項6】 樹脂100重量部に対して、請求項1～5の何れか1項に記載の難燃剤0.1～50重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 樹脂は芳香族系樹脂である請求項6記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 芳香族系樹脂は、芳香族ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、芳香族ビニル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、N-芳香族置換マレイミド系樹脂及びポリイミド系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項7記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂に高度の難燃性を付与する難燃剤、及び、この難燃剤を配合してなる高度に難燃化された難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂を工業的に利用する場合、例えば電気電子等の分野に利用する場合は、火災に対する安全性を確保するために、使用する樹脂に対し、UL-94V-O(米国アンダーライターズラボラトリ一規格)に適合するような高度な難燃性が要求される例が多い。

【0003】このためハロゲン系、リン系、無機系等の種々の難燃剤が開発検討されているが、ヨーロッパを中心とした環境問題に関する関心や、材料のリサイクル性といった観点から、より高度な難燃剤が求められており、近年では、シリコーン系や無機系難燃剤が注目され

ている。

【0004】無機物を難燃化に用いる技術の一つとして、J. Fire Science, 3, 415(1985)に報告されているように低融点ガラス(この低融点ガラスとは、この文献に記載されているように、約600℃以下の温度で融解または軟化するガラス素材を指す。)を樹脂に配合することが知られている。しかしながら、これらの報告はいずれも難燃化効果が低く、十分な難燃化効果を得るには大量の添加量が必要であった。また、特開平11-236569号には低融点ガラスの特定の熱物性の範囲と難燃化効果について述べられているが、この場合も、20重量部以上という大量の添加部数で自己消火性程度の効果しか得られていない。従って、従来技術では実質的に少量の添加部数でUL-94の規格を満たすものは皆無であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記現状に鑑み、燃焼時あるいは廃棄時に環境負荷を与える、樹脂への少量の添加で高度の難燃化を可能にする無機系難燃剤、及び、この難燃剤を配合してなる難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、無機物の熱時挙動と難燃化効果の相関関係について詳細に検討した結果、特定の熱時物性を有する無機物を樹脂に少量添加すると、樹脂組成物が飛躍的に高い難燃化効果を示す、すなわち実質的にUL-94 V-Oを達成することを見出した。

【0007】すなわち、本発明は、示差走査熱量測定法(DSC法)において401～700℃に吸熱ピークを有する無機物からなる難燃剤、及び、この難燃剤を樹脂100重量部に対して0.1～50重量部を含有する難燃性樹脂組成物を提供するものである。以下、本発明を詳しく説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の難燃剤は、示差走査熱量測定法(DSC法)において401～700℃に吸熱ピークを有する無機物からなる。ここで、吸熱ピークとは、熱量変化によりベースラインから下に凸の形状として現れる曲線のことをいい、また、401～700℃に吸熱ピークを有するとは、吸熱ピークのピークトップが上記温度範囲内にあることをいう(図1を参照)。本発明の難燃剤は、樹脂が燃焼する温度で好適に溶融し、樹脂表面に流出して被膜化することにより難燃化作用を発現する。

【0009】上記無機物における吸熱ピークの温度範囲の上限は、より高度の難燃性を得るという観点から、600℃であることが好ましく、550℃であることがより好ましく、520℃であることが特に好ましい。また、吸熱ピークの温度範囲の下限は420℃であること

が好ましい。

【0010】示差走査熱量測定法(DSC法)において401~700℃に吸熱ピークを有する無機物としては特に限定されず、天然あるいは人工の化合物から任意に選択することができる。上記無機物は1種類のみのものであってもよいし、複数の化合物を混合させてなるものであってもよい。上記無機物は金属元素と酸素とからなり、金属元素は、Si、Al、B、Pb、Zn、Zr、Fe、Cu、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含有するものが好ましい。

【0011】上記無機物は、化合物の安定性、毒性等の取扱いの安全性、構成金属成分の選択による容易な熱時挙動の制御の観点から、低融点ガラスが好ましい。なお、本明細書でいう低融点ガラスとは、700℃以下、好ましくは600℃以下、より好ましくは500℃以下で軟化又は溶融するガラスのことをいう。

【0012】低融点ガラスの種類としては特に限定されないが、鉛けい酸塩、ほう酸塩、リン酸塩、ゲルマン酸塩、タリウム酸塩、モリブデン酸塩、テルル酸塩、バナジウム酸塩、ふつ化物、ふつりん酸、カルコゲナイト及びオキシカルコゲナイトからなる群より選択される少なくとも1種の化合物から形成されるものが好ましい。また、耐水性、安定性及び原料の入手性を考慮した場合、鉛けい酸塩、ほう酸塩、リン酸塩、ゲルマン酸塩、タリウム酸塩、モリブデン酸塩、テルル酸塩及びバナジウム酸塩からなる群より選択される少なくとも1種の化合物からなるものがより好ましい。

【0013】更には、上記低融点ガラスは、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 PbO 、 Tl_2O 、 Bi_2O_3 、 CdO 、 ZnO 、 BaO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 FeO 及び CuO からなる群より選択される少なくとも1種の金属酸化物を構成要素とするものが好ましい。特に好ましくは、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 PbO 、 K_2O 、 Na_2O 及び BaO からなる群より選択される少なくとも1種を構成要素とするものである。なお、上記構成要素の割合は上記吸熱ピークの条件を満たすように適宜決定される。

【0014】本発明の難燃剤は、上記無機物のみからなるものであってもよいし、上記無機物のほかに、さらに高度の難燃性を得るために適當な他の添加成分と組み合わせてなるものであってもよい。

【0015】本発明の難燃剤は、樹脂100重量部に対して、0.1~50重量部添加することで所期の目的を達成することができる。0.1重量部未満では難燃性的改善効果が得られない場合があり、50重量部を超えると、表面性や成形加工性等が悪化する傾向がある。好ましくは0.3~30重量部であり、より好ましくは0.5~20重量部であり、特に好ましくは1~10重量部

である。

【0016】なお、本発明の難燃剤と、他の公知の各種難燃剤とを組み合わせて使用することにより、さらに高度な難燃性を得ることができるが、そのときには本発明の難燃剤の使用量は上記のものに限定されず、さらに少量の添加量でも難燃性組成物を得ることが可能である。また、本発明の難燃剤が上記無機物のほかに他の添加成分を有するときは、上記難燃剤の配合量が上述の範囲となるようにすればよい。

【0017】本発明の難燃性樹脂組成物で用いられる樹脂としては特に限定されず、難燃剤を混合することができる各種高分子化合物を用いることができる。樹脂は熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であってもよく、また合成樹脂であっても自然界に存在する樹脂であっても良い。本発明の難燃剤を単独で用いて十分な難燃性を得るのが困難な場合には、他の公知の各種難燃剤を組み合わせることにより高度な難燃性を発揮させることができる。

【0018】樹脂の中でも本発明の難燃剤を用いて難燃化させることができることから、樹脂として芳香族系樹脂を用いるのが好ましい。芳香族系樹脂とは、分子内に少なくとも1個以上の芳香環を有する樹脂を示す。

【0019】芳香族系樹脂の中でも、芳香族ポリカーボネート系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、芳香族ビニル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、N-芳香族置換マレイミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、からなる群より選択される少なくとも1種を用いるのが好ましい。これらの樹脂を単独で用いてもよく、他の各種樹脂とのアロイとして用いてもよい。

【0020】本発明の難燃性樹脂組成物には、更に成形流動性を高めたり、難燃性を向上させるために、本発明の特性(難燃性等)を損なわない範囲で、シリコーン化合物等を添加することができる。

【0021】シリコーン化合物は、広義のポリオルガノシロキサンのことをさし、具体的には、ジメチルシロキサン、フェニルメチルシロキサン等の(ポリ)ジオルガノシロキサン化合物；メチルシルセスキオキサン、フェニルシルセスキオキサン等の(ポリ)オルガノシルセスキオキサン化合物；トリメチルシルヘミオキサン、トリフェニルシルヘミオキサン等の(ポリ)トリオルガノシリルヘミオキサン化合物；これらを重合して得られる共重合体；ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン等が挙げられる。ポリオルガノシロキサンである場合には、分子末端がエポキシ基、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基、エーテル基等により置換された変性シリコーンも有用である。シリコーンの形状には特に制限はなく、オイル状、ガム状、ワニス状、粉体状、ペレット状など任意のものが利用可能である。

【0022】更に本発明の難燃性樹脂組成物は、本発明の特性（難燃性等）を損なわない範囲で強化充填剤を組み合わせることにより、強化材料としてもよい。すなわち、強化充填剤を添加することで、更に耐熱性や機械的強度等の向上を図ることができる。このような強化充填剤としては特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維等の繊維状充填剤；ガラスピーズ、ガラスフレーク；タルク、マイカ、カオリン、フライストナイト、スメクタイト、珪藻土等のケイ酸塩化合物；炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。なかでも、ケイ酸塩化合物及び繊維状充填剤が好ましい。

【0023】また、本発明の難燃性樹脂組成物をより高性能なものにするため、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等の酸化防止剤；リン系安定剤等の熱安定剤；等を1種のみで又は2種類以上併せて使用することが好ましい。更に必要に応じて、通常良く知られた、滑剤、離型剤、可塑剤、リン化合物等の難燃剤、難燃助剤、ドリッピング防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、染料、帯電防止剤、導電性付与剤、分散剤、相溶化剤、抗菌剤等の添加剤を1種のみで又は2種類以上併せて使用することもできる。

【0024】本発明の難燃性樹脂組成物を製造するための方法としては特に限定されない。例えば、上述したような成分を必要に応じて乾燥させた後、単軸、二軸等の押出機のような溶融混練機にて、溶融混練する方法等により製造することができる。また、配合剤が液体である場合は、液体供給ポンプ等を用いて二軸押出機に途中添加して製造することもできる。

【0025】本発明の難燃性樹脂組成物の成形加工法としては特に限定されず、一般に用いられている成形法、例えば、射出成形、プロー成形、押出成形、真空成形、プレス成形、カレンダー成形、発泡成形等を利用することができる。本発明の難燃性樹脂組成物は、種々の用途に好適に使用することができる。好ましい用途としては、家電、OA機器部品、自動車部品等の射出成形品、プロー成形品、押出成形品、発泡成形品等が挙げられる。

【0026】

【実施例】以下に実施例を揚げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行った。

【0027】示差走査熱量測定法（DSC法）分析：無

機物の示差走査熱量測定法（DSC法）分析は島津製作所製の島津熱分析装置DSC-50を用いて測定した。300～350gの試料を窒素気流下、10℃/分で昇温し、吸熱ピークトップの温度を測定した。

【0028】無機物の調製：実施例、比較例で用いる無機物はSiO₂ 10～32重量%、PbO 50～80重量%、B₂O₃ 7～17重量%、Al₂O₃ 2～6重量%の範囲内の調合によりガラス焼成し、熱時特性を制御した。図1に示すように、FR-2、3はDSC法においてそれぞれ496℃、449℃に吸熱ピークを有している。

【0029】実施例1～4

樹脂組成物の調製：粘度平均分子量が約22000のビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂（A-1）100重量部、DSC法において401～700℃に吸熱ピークを有する無機物3～6重量部（詳細は表1に記載）、並びに、燐系及びフェノール系安定剤としてそれぞれデカスタブHP-10及びAO-60（いずれも旭電化製商品名）各0.1重量部、テトラフルオロエチレンとしてポリフロンFA-500（ダイキン工業製商品名）0.2重量部、を予めドライブレンドした後、シリンダー温度を270℃に設定したペント付き二軸押出機〔TEX44（商品名）：日本製鋼所製〕のホッパーに供給し溶融押出することにより、樹脂組成物を得た。

【0030】試験片の作成：得られたペレットを120℃にて5時間乾燥させた後、35t射出成形機を用い、シリンダー温度270℃、金型温度50℃にて厚み1.6mmのバー（幅12.7mm、長さ127mm）を作成して下記の評価を行った。

難燃性評価方法：UL-94規格に従い、厚み1.6mmバーの難燃性をV試験で評価した。評価結果を表1に示す。

【0031】比較例1～5

比較例1では難燃剤を添加しなかったこと以外は、実施例1～4と同様にして樹脂組成物を得た。また比較例2～5では、難燃剤の種類と添加量を表1に示したものに変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。こうして得られたペレットから、上と同様にして各試験片を作成した。これらの試験片で上記評価方法を実施した。評価結果を表1に併せて示す。

【0032】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
合成樹脂	PC	100	100	100	100	100	100	100	100	100
難燃剤	吸熱ピーク(℃)									
FR-1	502	3	0	0	0	0	0	0	0	0
FR-2	496	0	3	0	0	0	0	0	0	0
FR-3	449	0	0	3	6	0	0	0	0	0
FR-4	378	0	0	0	0	0	6	0	0	0
FR-5	355	0	0	0	0	0	0	6	0	0
FR-6	348	0	0	0	0	0	0	6	0	0
FR-7	>725	0	0	0	0	0	0	0	0	6
難燃性	総燃焼秒数 判定	47 V-O	50 V-O	64 V-1	37 V-O	225 規格外	13 V-2	12 V-2	12 V-2	220 規格外

【0033】表1に示す通り、実施例ではいずれも少量の添加部数で非常に良好な難燃性を示し、UL-94規格においてV-1またはV-0を達成している。これに対して、比較例1では難燃剤を用いていないため難燃性が劣っている。また比較例2～4では難燃剤として本発明の範囲外であるDSC法において401℃未満に吸熱ピークを有している無機物を用いたため難燃性が劣っている。また比較例5では本発明の範囲外であるDSC法において700℃以上に吸熱ピークを有している無機物を難燃剤として用いたため、難燃性が低下している。

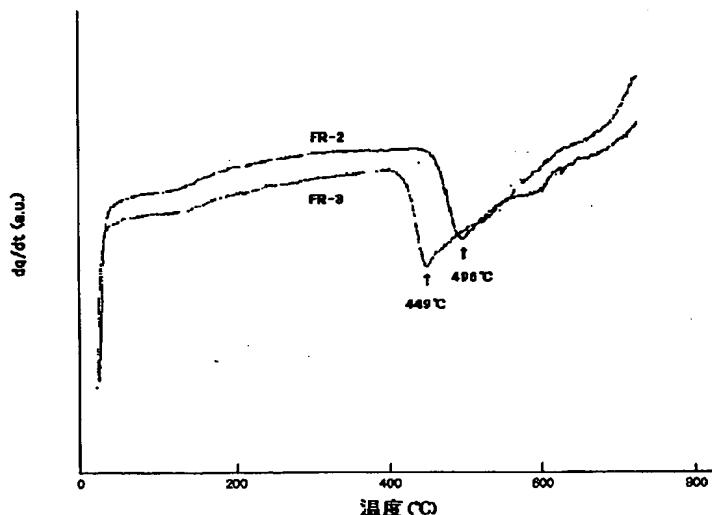
【0034】

【発明の効果】本発明の難燃剤は、上述の構成よりなるので、塩素、臭素、リン、窒素などを含む有機化合物のような環境適合性が懸念されている難燃剤を用いず、実質的に少量の添加で非常に優れた難燃性を示す樹脂組成物の製造が可能であり、かつ、安価な原料を用いて比較的容易に合成することが可能である。このような難燃剤は工業的に非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2及び3で使用する無機物の示差走査熱量測定法(DSC法)分析図

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4C062 BB04 BB08 BB09 BB10 BB17
BB18 BB20 DA04 DA05 DB03
DC03 DC04 DD01 DD02 DE01
DE02 DF01 DF02 DF06 DF07
EA01 EA02 EB01 EB02 EC01
EC02 EG01 EG02 FA01 FA02
FB01 FB02 FC01 FC02 FF01
FF02 GA01 GA02 GD01 GD02
GE01 GE02 HH03 HH04 HH05
HH06 HH07 HH08 HH11 HH12
MM01 NN32
4H028 AA05 AA06 AA08 AA09 AA10
AA12 AA42 AA44 BA06
4J002 BC031 CF041 CG011 CH071
CM011 CM041 CN011 CP031
CP091 CP101 DE056 DE096
DE106 DE116 DE146 DE156
DE186 DH046 DJ006 DJ016
DK006 FD136 GN00 GQ00